

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-044972

(43)Date of publication of application : 18.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 04-197057

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1992

(72)Inventor :
IDOTA YOSHIO
KAGAWA OKIMASA
YASUNAMI SHOICHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high discharge electric potential, large discharge capacity, and a good charge/discharge cycle characteristic, by containing transition metallic oxide and carbonaceous material, capable of storing and discharging lithium, in negative electrode active material, and also by containing the transient metallic oxide of a specific ratio in the carbonaceous material.

CONSTITUTION: In this lithium secondary battery, lithium-containing transient metallic oxide for positive electrode active material, negative electrode active material, and an organic electrolyte including lithium salt for an electrolyte are used. The negative electrode active material of this lithium secondary battery contains transient metallic oxide and carbonaceous material, capable of storing and discharging lithium, and the transient metallic oxide is contained in the carbonaceous material by 5-95wt.%. Moreover at least one kind of the negative electrode active material is preferably has $\text{Li}_p\text{CO}_q\text{V}_1\text{-qOr}$ ($p=0.4-3$, $q=0-1$, $r=1.2-5.5$). The surface interval d_{002} of the carbonaceous material is preferably exceeding 3.40\AA ; and less 3.75\AA .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-44972

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)IntCl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01M 4/58

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-197057

(22)出願日 平成4年(1992)7月23日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井戸田 義雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 香川 興勝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 放電作動電圧が高く、放電容量が大きくかつ、充放電サイクル特性のよい安全性の高いリチウム二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質、電解質にリチウム塩を含む有機電解質を用いるリチウム二次電池の負極活物質に関し、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物と炭素質材料とを含み、かつ該遷移金属酸化物は該炭素質材料に対して5～95重量%を含むことを特徴とするリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質、電解質にリチウム塩を含む有機電解質を用いるリチウム二次電池の負極活物質に関し、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物と炭素質材料とを含み、かつ該遷移金属酸化物は該炭素質材料に対して5〜95重量%を含むことを特徴とするリチウム二次電池

【請求項2】 該負極活物質の少なくとも1種が、 $Li_pCo_qV_{1-q}O_r$ あるいは $Li_pNi_qV_{1-q}O_r$ （ここで $p=0.4\sim3$ 、 $q=0\sim1$ 、 $r=1.2\sim5.5$ ）であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池

【請求項3】 該炭素質材料の面間隔 d_{002} は3.40オングストローム（Å）を越え、かつ、3.75Å以下であることを特徴とする請求項1、2に記載のリチウム二次電池

【請求項4】 該炭素質材料はポリアクリロニトリルの焼成物であることを特徴とする請求項1から3に記載のリチウム二次電池

【請求項5】 該正極活物質の少なくとも1種が、 $Li_xM_yO_z$ （ここで $M=Co, Mn, Ni, V, Fe$ から選ばれる少なくとも1種）、 $x=0.6\sim2.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim5$ ）であることを特徴とする請求項1から4に記載のリチウム二次電池

【請求項6】 該正極活物質の少なくとも1種が、 Li_xCoO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_bCo_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bNi_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bV_{2-b}O_2$ 、 $Li_xMn_bFe_{2-b}O_2$ （ここで $x=0.4\sim1.1$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $z=1.5\sim5$ ）であることを特徴とする請求項1から5に記載のリチウム二次電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料を実用化ようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性であるので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することになり、結局、樹枝状金属を析出してしまふことになる。これを避けるために、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用するが、この方法では、活

物質物質の量が限定されるので、放電容量が制限されることになる。また、炭素質材料は比重が比較的小さいため、体積当りの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる TiS_2 、 $LiTiS_2$ （米国特許第983,476）、一般式 $A(B)_2X_4$ をもつスピネル構造の化合物（ $A=H$ あるいは Li 、 $B=$ 金属イオン、 $X=VIa$ 族、 $VIIa$ 族の元素 特開昭58-220,362）、 WO_3 、 Fe_2O_3 のリチウム化合物（特開平3-112070）、 Nb_2O_5 （特公昭62-59,412、特開平2-82,447）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ （特開昭63-21,028、同63-211,564、同63-211,568、特開平1-294,364）、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0\leq x<1$ 特開平1-120,765）、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 （特開平3-291,862）が知られている。これらの化合物はいずれも酸化還元電位が低く、3V級の高放電電位を持つリチウム二次電池を実現することができていない。正極活物質としては、 Mn 化合物の $LiMn_2O_4$ 、 Li_2MnO_3 、 γ - β MnO_2 と $LiMn_2O_4$ の複合酸化物、 Co 化合物の $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 V 化合物の V_2O_5 、非晶質 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $VO_2(B)$ 、 Ti 化合物の TiS_2 、 Mo 化合物の MoS_2 、 $LiMo_2O_4$ などが知られている。金属カルコゲナイド正極活物質と金属カルコゲナイド負極活物質との組合せとして、 TiS_2 と $LiTiS_2$ （米国特許第983,476）、 V_2O_5 と Nb_2O_5 ＋リチウム金属（特開平2-82447）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiMn_{1-s}Me_sO_2$ （ $0.1< s<1$ $Me=$ 遷移金属 特開昭63-210,028）、同 $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Fe_sO_2$ （ $s=0.05\sim0.3$ 同53-211,564）、同 $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Ni_sO_2$ （ $s=0.1\sim0.4$ 同63-211,568）、同 $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Ni_sO_2$ （ $s=0.5\sim0.9$ 特開平1-294,364）、 V_2O_5 と電気化学的に合成された $Li_6Fe_2O_3$ （ジャーナル オブ パワー ソーシズ 8巻 289頁 1982年）、正極活物質と負極活物質に $LiNi_sCo_{1-s}O_2$ （ $0\leq s<1$ 特開平1-120,765 明細書中では、実施例から正極活物質と負極活物質は同一化合物と記載されている。）、 $LiCoO_2$ あるいは $LiMn_2O_4$ と酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 あるいは Co_3O_4 （特開平3-291,862）などが知られている。これらの組合せもいずれも3V級の高い放電電位を持ち、かつ高容量のリチウム二次電池を実現することができていない。二次電池の重要な特性の一つとして、充放電サイクル特

性のうち過充電適性を備えておく必要がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い放電電位を持ち、さらに良好な充放電サイクル特性を持つリチウム二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質、電解質にリチウム塩を含む有機電解質を用いるリチウム二次電池の負極活物質に関し、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物と炭素質材料とを含み、かつ該遷移金属酸化物は該炭素質材料に対して5〜95重量%を含むことにより達成することができた。

【0005】本発明でいう遷移金属とは、元素番号21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0006】本発明でも用いられる正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

【0007】本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物、リチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Wを含む酸化物があげられる。

【0008】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{M}_{1y_1}\text{M}_{2y_2}\text{M}_{3y_3}\cdots\text{M}_{ny_n}\text{O}_z$ (ここで $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \cdots, \text{M}_n = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}$ から選ばれる少なくとも1種、 $n=1\sim 5$ 、 $y_1+y_2+y_3+\cdots+y_n=y$)、 $x=0.6\sim 2.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim 5$)があげられる。

【0009】本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{M}_{1y_1}\text{M}_{2y_2}\text{M}_{3y_3}\cdots\text{M}_{ny_n}\text{O}_z$ (ここで $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \cdots, \text{M}_n = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ から選ばれる少なくとも1種、 $n=1\sim 5$ 、 $y_1+y_2+y_3+\cdots+y_n=y$)、 $x=0.6\sim 2.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim 5$)があげられる。

【0010】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{2-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.7\sim 1.1$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $z=1.5\sim 5$)があげられる。

【0011】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、

$\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{2-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.7\sim 1.04$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $z=1.5\sim 5$)があげられる。

【0012】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.7\sim 1.1$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.02\sim 2.3$)があげられる。

【0013】本発明で用いられるとくに最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ (ここで $x=0.7\sim 1.04$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.02\sim 2.3$)があげられる。

【0014】本発明で用いられる遷移金属酸化物負極活物質は予めリチウムを含有していることが好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、 $\text{Li}_e\text{M}_{1f_1}\text{M}_{2f_2}\text{M}_{3f_3}\cdots\text{M}_{nf_n}\text{O}_g$ (ここで $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \cdots, \text{M}_n = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ から選ばれる少なくとも1種、 $n=1\sim 5$ 、 $f_1+f_2+f_3+\cdots+f_n=f$)、 $e=0.4\sim 3$ 、 $f=1$ あるいは2、 $g=1\sim 5.5$ があげられる。

【0015】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、 $\text{Li}_e\text{M}_{1f_1}\text{M}_{2f_2}\text{M}_{3f_3}\cdots\text{M}_{nf_n}\text{O}_g$ (ここで $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \cdots, \text{M}_n = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ から選ばれる少なくとも1種、 $n=1\sim 5$ 、 $f_1+f_2+f_3+\cdots+f_n=f$)、 $e=0.4\sim 3$ 、 $f=1$ あるいは2、 $g=1\sim 5.5$)があげられる。

【0016】本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ あるいは $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ (ここで $p=0.4\sim 3$ 、 $q=0\sim 1$ 、 $r=1.2\sim 5.5$)があげられる。

【0017】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ あるいは $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ (ここで $p=0.4\sim 2.5$ 、 $q=0.02\sim 0.98$ 、 $z=1.3\sim 4.5$)があげられる。

【0018】本発明で用いられるさらに最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ あるいは $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$ (ここで $p=0.4\sim 2.5$ 、 $q=0.1\sim 0.9$ 、 $z=1.3\sim 4.5$)があげられる。

【0019】本発明の正極活物質や負極活物質は、遷移

5

金属酸化物に化学的にリチウムを挿入する方法や遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を焼成する方法により得ることができる。

【0020】本発明の正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物の混合物を焼成する方法により得ることが好ましい。

【0021】本発明の正極活物質や負極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより得ることができる。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、2価～6

価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0022】本発明で用いられる好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、燐酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ヒルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化

燐酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムがあげられる。

【0023】本発明で用いられる好ましい遷移金属化合物としては、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、弗化チタンリチウム、酸化チタンアセチルアセトナート、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタンリチウム、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキソ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナート、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、燐酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガナセチルアセトナート、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、塩化鉄(2、3価)、臭化鉄(2、3価)、沃化鉄(2、3価)、硫酸鉄(2、3価)、硫酸鉄アンモニウム(2、3価)、硝酸鉄(2、3価) 燐酸鉄(2、3価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、燐酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロボキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド燐酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト燐酸アンモニウムがあげられる。

6

o_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、燐酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロボキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド燐酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト燐酸アンモニウムがあげられる。

【0024】本発明で用いられる特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、蔞酸チタンリチウム、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、 WO_3 があげられる。

【0025】本発明で用いられる特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、水酸化リチウム、炭酸リチウムと VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価) 酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、硫酸コ

バルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、 WO_3 があげられる。

【0026】本発明で用いられる焼成は空気中あるいは不活性ガス(窒素ガス、アルゴンガス)中でもできる。焼成温度は、250~2000℃が好ましく、特に、350~1500℃が好ましい。

【0027】遷移金属化合物の他に P_2O_5 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_5 を添加してもよい。

【0028】本発明の方法で焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。

【0029】本発明で用いられる酸化物は結晶質でも非晶質でも良い。また、それらの混合物でも良い。ここでいう非晶質とは、無定形ともいわれ結晶格子(原子の周期的配列)がほとんど認められない固体の状態を表したり、その他、原子の周期的配列がある程度あっても、はっきりとしたX線回折像を与えない固体の状態をいう。

【0030】本発明で用いられる正極活物質や負極活物質はいずれもリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物と考えられる。

【0031】本発明で用いられるリチウムを吸蔵・放出できる炭素質化合物は、特開昭58-209, 864、同61-214, 417、同62-88, 269、同62-60, 863、同62-216, 170、同63-13, 282、同63-24, 555、同63-121, 247、同63-121, 257、同63-155, 568、同63-276, 873、同63-314, 821、特開平1-204, 361、同1-221, 859、同1-274, 360、同2-230, 660、同2-284, 354、同3-122, 974、同3-12, 664、w/o90/13, 924に記載されている化合物があげられる。

【0032】本発明で用いられる炭素質化合物の面間隔 d_{002} は、3.40オングストローム(A)を越え、かつ3.75A以下の化合物が好ましい。本発明で用いられる炭素質化合物の面間隔 d_{002} は、3.41~3.55Aの化合物がとくに好ましい。

【0033】本発明で用いられる好ましい炭素質化合物は、ポリアクリロニトリル、フラン樹脂、クレゾール樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、セルロース、糖あるいは、ペリレン類やナフタレン類などの多環芳香族化合物を焼成することにより得ることができる。また、本発明で用いる炭素質材料として、石油コークス、石炭コークス、メゾフェースピッチ炭素、フリュードコークスなどが挙げられる。本発明で用いられる好ましい炭素質化合物は、ポリアクリロニトリルを100℃~300℃の間を4段階以上の温度を変えて焼成することによ

り得るものである。

【0034】本発明で用いられる炭素質化合物の混合比は、遷移金属負極活物質に対し5~95重量%が好ましい。本発明で用いられる炭素質化合物の混合比は、遷移金属負極活物質に対し10~90重量%がとくに好ましい。

【0035】本発明で用いられる炭素質化合物の混合比は、遷移金属負極活物質に対し20~80重量%が最も好ましい。

10 【0036】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金(A1、A1-Mn(米国特許第4,820,599)、A1-Mg(特開昭57-98977)、A1-Sn(特開昭63-6,742)、A1-In、A1-Cd(特開平1-144,573)などがあげられる。

【0037】電極合剤には、通常、カーボン、銀(特開昭63-148,554)あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20,971)などの導電性材料を含ませることができる。特に表面積の大きなアセチレンブラック、ケッチェンブラックやファーネスブラックが好ましい。

【0038】電極合剤には、結着剤を含ませることができる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)などのエラストマー化合物、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、澱粉などのポリヒドロキシ化合物などが用いられる。

30 【0039】電解質としては、アロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル(特開昭60-23,973)、トリメトキシメタン(特開昭61-4,170)、ジオキサラン誘導体(特開昭62-15,771、同62-22,372、同62-108,474)、スルホラン(特開昭62-31,959)、3-メチル-2-オキサゾリジノン(特開昭62-44,961)、アロピレンカーボネート誘導体(特開昭62-290,069、同62-290,071)、テトラヒドロフラン誘導体(特開昭63-32,872)、エチルエーテル(特開昭63-62,166)、1,3-プロパンスルホン(特開昭63-102,173)などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}^-$ (特開昭57-74,974)、

(1, 2-ジメトキシエタン)₂ClO₄⁻ (特開昭57-74, 977)、低級脂肪族カルボン酸塩 (特開昭60-41, 773)、AlCl₄⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ (特開昭60-247, 265)、クロロボラン化合物 (特開昭61-165, 957)、四フェニルホウ酸 (特開昭61-214, 376) などの一種以上から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンあるいはエチレンカーボネートあるいはジエチルカーボネートの混合液にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄ あるいはLiPF₆を含む電解液が代表的である。

【0040】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₃N、LiI、Li₅NI₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH (特開昭49-81, 899)、xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄ (特開昭59-60, 866)、Li₂SiS₃ (特開昭60-501, 731)、硫化リン化合物 (特開昭62-82, 665) などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー (特開昭63-135, 447)、ポリプロピレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー (特開昭62-254, 302、同62-254, 303、同63-193, 954)、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物 (米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117)、リン酸エステルポリマー (特開昭61-256, 573) が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある (特開昭62-278, 774)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法 (特開昭60-1, 768) も知られている。

【0041】セパレーターは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられている。

【0042】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ビリジン (特開昭49-108, 525)、トリエチルフォスファイト (特開昭47-4, 376)、トリエタノールアミン (特開昭52-72, 425)、環状エーテル (特開昭57-152, 684)、エチレンジアミン (特開昭58-87, 777)、n-グライム (特開昭58-87, 778)、ヘ

キサリン酸トリアミド (特開昭58-87, 779)、ニトロベンゼン誘導体 (特開昭58-214, 281)、硫黄 (特開昭59-8, 280)、キノニンミン染料 (特開昭59-68, 184)、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン (特開昭59-154, 778)、エチレングリコールジアルキルエーテル (特開昭59-205, 167)、四級アンモニウム塩 (特開昭60-30, 065)、ポリエチレングリコール (特開昭60-41, 773)、ピロール (特開昭60-79, 677)、2-メトキシエタノール (特開昭60-89, 075)、AlCl₃ (特開昭61-88, 466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー (特開昭61-161, 673)、トリエチレンホスホルアミド (特開昭61-208, 758)、トリアルキルホスフィン (特開昭62-80, 976)、モルフォリン (特開昭62-80, 977)、カルボニル基を持つアリール化合物 (特開昭62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン (特開昭62-217, 575)、二環性の三級アミン (特開昭62-217, 578)、オイル (特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩 (特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩 (特開昭63-121, 269) などが挙げられる。

【0043】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。 (特開昭48-36, 632) また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。 (特開昭59-134, 567)

【0044】また、正極活物質や負極活物質に電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン (特開昭48-36, 633)、電解液の添加 (特開昭57-124, 870) が知られている。

【0045】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理 (特開昭55-163, 779) したり、キレート化剤で処理 (特開昭55-163, 780)、導電性高分子 (特開昭58-163, 188、同59-14, 274)、ポリエチレンオキサライドなど (特開昭60-97, 561) により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける (特開昭58-111, 276)、LiCl (特開昭58-142, 771)、エチレンカーボネイト (特開昭59-31, 573) などにより処理することが挙げられる。

【0046】電極活物質の担体として、正極には、通常のスチレンス鋼、ニッケル、アルミニウムなどのフォイ

ルの他に、導電性高分子用には多孔質の発泡金属（特開昭59-18, 578）、チタン（特開昭59-68, 169）、エキスパンドメタル（特開昭61-264, 686）、パンチドメタル、負極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウムなどのフォイルの他に、多孔質ニッケル（特開昭58-18, 883）、多孔質アルミニウム（特開昭58-38, 466）、アルミニウム焼結体（特開昭59-130, 074）、アルミニウム繊維群の成形体（特開昭59-148, 277）、ステンレス鋼の表面を銀メッキ（特開昭60-41, 761）、フェノール樹脂焼成体などの焼成炭素質材料（特開昭60-112, 264）、Al-Cd合金（特開昭60-211, 779）、多孔質の発泡金属（特開昭61-74, 268）などが用いられる。

【0047】集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であればよい。例えば、通常用いられるステンレス鋼、チタンやニッケルの他に、銅のニッケルメッキ体（特開昭48-36, 627）、銅のチタンメッキ体、硫化物の正極活物質にはステンレス鋼の上に銅処理する（特開昭60-175, 373）などが用いられる。スパイラル式電池では電極担体と集電体を兼ねることが一般的に用いられる。電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。

【0048】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例-1

正極材料として、合成された正極活物質 $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.07}$ （空气中、900℃6時間焼成、z値は前記簡便法で求めた焼成サンプルの値）をそれぞれ84重量%、導電剤としてアセチレンブラックを10重量%、結着剤として、テトラフルオロエチレンを6重量%の混合比で混合した合剤を乾燥後、圧縮成形させた正極ペレット（15mmΦ、0.7g）を用いた。負極材料として、負極活物質を94重量%（遷移金属酸化物として、

A. $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.0}$ （空气中、900℃6時間焼成、z値は前記簡便法で求めた焼成サンプルの値）

B. $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ （左同）、炭素質材料として 1. 鱗片状天然黒鉛 2. ポリアクリロニトリル焼成物（Ar中、3000℃1時間焼成）3. ビッチコークス 4. フラン樹脂焼成体（Ar中、900℃1時間焼成）や結着剤としてポリ弗化ビニリデン6重量%を混合した合剤を乾燥後、圧縮成形させた負極ペレット（15mmΦ、0.6mm厚み）を用いた。電解質として1mol/l LiBF_4 （プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの等容量混合液）を用い、更に、セパレーターとして微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて、その電解液を不織布に含浸させて用いた。そして、図1の様なコイン型リチウム電池を作製した。

A. このリチウム電池を1mA/cm²の電流密度で100%深度（4.0V～2.4V）充放電試験を行ない、50サイクル目の放電容量を求めた。

B. それぞれのコイン電池50個を5mA/cm²の条件で20サイクル充放電（4.5V～2.4V）を繰り返した後、電池を分解して負極ペレットを60%RH空气中に取り出し、自然発火するかどうかのテストを実施した。

【0049】比較例

負極活物質として、実施例と同じ化合物をそれぞれ単独使用し、実施例と同じ合剤にてペレットを作成し、実施例と同じ充放電試験や過充電試験を実施した。

【0050】実施例と比較例の結果、本発明の化合物の組合せでは、充放電サイクルがよく、また放電容量が大きく、さらに過充電に強いことが示された。

【0051】本発明の化合物の組合せでは、放電電位は3.6～3.0Vであった。また、本発明の化合物単独では、遷移金属化合物のそれは、3.2～2.8Vであり、炭素質材料では、3.6Vであった。さらに、正極活物質として、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 を用いてもほぼ同様の結果が得られた。

【表1】

	No	負極 活物質	混合比 (使用量)	A 放電容量	B 発火数
実施例	1	A / 1	50/50 (0.11/0.11g)	40mAh	0個
	2	" / 2	"	45	"
	3	" / 3	"	44	"
	4	" / 4	"	42	"
	5	B / 1	"	41	"
	6	" / 2	"	46	"
	7	" / 3	"	44	"
	8	" / 4	"	43	"
	9	A / 1	75/25 (0.20/0.067g)	41	"
	10	" / 2	"	46	"
	11	" / 3	"	45	"
	12	" / 4	"	42	"
	13	B / 1	"	41	"
	14	" / 2	"	47	"
	15	" / 3	"	45	"
	16	" / 4	"	42	"
	17	A / 1	25/75 (0.04/0.12g)	31	"
	18	" / 2	"	33	"
	19	" / 3	"	32	"
	20	" / 4	"	31	"

【0052】

* * 【表2】

15
表1のつづき

16

	2 1	B / 1	"	3 1	"
	2 2	" / 2	"	3 3	"
	2 3	" / 3	"	3 2	"
	2 4	" / 4	"	3 1	"
	2 5	A / 2	90/10 (0.27/0.03g)	4 2	1
	2 6	B / 2	"	4 3	"
	2 7	A / 2	10/90 (0.014/0.12g)	2 5	"
	2 8	B / 2	"	2 5	"
比較例	2 9	A	100 (0.32g)	4 5	4 個
	3 0	B	"	4 7	"
	3 1	1	100 (0.12g)	2 0	8
	3 2	2	100 (0.13g)	2 6	3
	3 3	3	100 (0.12g)	2 4	4
	3 4	4	100 (0.12g)	2 3	4

【0053】

【発明の効果】本発明のように、正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質、電解質にリチウム塩を含む有機電解質を用いるリチウム二次電池の負極活物質に関し、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物と炭素質材料とを含み、かつ該遷移金属酸化物は該炭素質材料に対して5～95重量%を含むことにより、高い放電電位、大きな放電容量と良好な充放電サイクル特性を与える安全なリチウム二次電池を得ることができる。

*【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したコイン型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 負極封口板
2 負極合剤ペレット
3 セパレーター
4 正極合剤ペレット
5 集電体
6 正極ケース

【図1】

